

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-194915

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.	C09J 7/02 H01B 17/56
-------------	-------------------------

(21)Application number : 04-027526

(71)Applicant : NIPPON PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1992

(72)Inventor : YOKOYAMA JUNICHI
KAWAMURA TSUTOMU

(54) FLAME-RETARDANT SELF-ADHESIVE TAPE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To prepare the subject tape generating no halogen gas during burning and excellent in heat resistance, strengths, etc., by coating a substrate comprising a resin compsn. contg. a specific polyolefinic resin and an inorg. flame retardant with a self-adhesive substance.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. resin component comprising a polyolefinic resin (e.g. an ultralow-density polyethylene alone and/or a polyolefin resin contg. at least one reactive compd. selected from the group consisting of a carboxylic acid, a carboxylic ester, an acid anhydride, an epoxy monomer, a hydroxylated monomer, and an alkenylated cyclic imino ether deriv. (e.g. maleic acid) is compounded with 30-200 pts.wt. inorg. flame retardant (e.g. aluminum hydroxide) to give a polyolefin resin compsn. having a gel fraction of 50% or higher. A substrate comprising the compsn. is coated with a self-adhesive substance (e.g. a styrene-butadiene rubber) to give the objective tape.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194915

(43)公開日 平成 5 年(1993) 8 月 3 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J H U	6770-4 J		
H 0 1 B 17/56	A	8410-5 G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-27526

(22)出願日 平成 4 年(1992) 1 月20日

(71)出願人 000231682

日本石油化学株式会社

東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号

(72)発明者 横山 淳一

神奈川県横浜市金沢区高舟台 2-25-26

(72)発明者 川村 力

神奈川県横浜市鶴見区栄町通 3-27-1

(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

(54)【発明の名称】 難燃性粘着テープ

(57)【要約】

【目的】 高度の難燃性を有し、且つ燃焼時にハロゲンガスなどの有毒ガスの発生がなく、耐熱性、安全性、可撓性、機械的特性などにも優れているので、自動車、航空機などの絶縁テープとして使用できる難燃性粘着テープを開発する。

【構成】 ゲル分率 50%以上とした下記 (A) および (B) からなるポリオレフィン系樹脂組成物の基材に粘着物質を塗布した難燃性粘着テープにより目的を達成できる。ポリオレフィン系樹脂組成物：(A) ポリオレフィン系樹脂 (A1) および/または反応性化合物を含むポリオレフィン系樹脂 (A2) またはその樹脂組成物 100重量部と、(B) 無機難燃剤 30~200重量部。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゲル分率 50%以上とした下記 (A) および (B) からなるポリオレフィン系樹脂組成物の基材に粘着物質を塗布した難燃性粘着テープ。ポリオレフィン系樹脂組成物：

(A) ポリオレフィン系樹脂 (A1) および／または a1：カルボン酸基、カルボン酸エステル基または酸無水基含有モノマー、a2：エポキシ基含有モノマー、a3：ヒドロキシル基含有モノマー、a4：アミノ基含有モノマー、a5：アルケニル環状イミノエーテル誘導体、から選ばれた少なくとも 1 種の反応性化合物を含むポリオレフィン系樹脂 (A2) 100 重量部と、

(B) 無機難燃剤 30～200 重量部

【請求項 2】 上記 (A) 成分 + (B) 成分 100 重量部に対して、

(C) 架橋助剤 0.1～10 重量部を含む請求項 1 に記載の難燃性粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリオレフィン系樹脂または特定の反応性化合物を含むポリオレフィン系樹脂および無機難燃剤を含むゲル分率 50%以上の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物からなる基材シート上に粘着物質を塗布した耐熱性に優れた難燃性粘着テープに関するものであり、より詳しくは、高度の難燃性を有するとともに、燃焼時にハロゲンガスなどの有毒ガスの発生がなく、耐熱性、安全性、可撓性、機械的特性、耐薬品性、電気的特性などにも優れているので、自動車、電車やバス等の車両、航空機、船舶、家屋、工場などの電気機器の絶縁テープとして利用することができる難燃性粘着テープに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、自動車、電車やバス等の車両、航空機、船舶、家屋、工場などの電気機器等の絶縁テープとしてポリ塩化ビニル (PVC と略す) からなる基材の上に粘着剤を塗布した難燃性粘着テープが知られている。しかし、上記 PVC 系難燃性基材は難燃性があるものの、PVC 系難燃性基材は重く、また残留塩化ビニルモノマーや可塑剤による毒性の問題や、長年使用すると可撓性がなくなるばかりでなく、燃焼時には有毒ガスを発生するなどの問題を有している。近年、これらの難燃性基材を代替する毒性の問題がなく、軽量で、且つ長期に亘り安定して使用できるものが要望されつつある。上記 PVC の代わりにポリオレフィンを使用すれば毒性の問題点の解消や軽量化を計ることができるが、ポリオレフィン単体では易燃性であり、ポリオレフィンにハロゲン系難燃剤等の有機難燃剤を含有せしめた樹脂組成物を使用すると軽量化や難燃化は達成することができるが、上記 PVC と同様にハロゲン系難燃剤等の有機難燃剤は燃焼時に有毒ガスを発生し、かつ耐熱性に

劣るという問題を有している。したがって、これらを解決し、かつ安全上の問題もないような、軽量で、長期に亘り安定して使用できるような、強度に優れたポリオレフィン系難燃性基材の開発が要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の点に鑑み、従来使用されていた未架橋のポリオレフィン系樹脂では、燃焼時にハロゲンガスなどの有毒ガスが発生しないハロゲンフリーの無公害型の高度の難燃性、電気的特性、可撓性、成形加工性等を有することは可能であったが、上記の特性に合わせて耐熱性に優れ、且つ機械的強度をもったポリオレフィン系樹脂の難燃テープを提供することは困難であった。

【0004】

【課題を解決する手段】 本発明はゲル分率 50%以上とした下記 (A) および (B) からなるポリオレフィン系樹脂組成物の基材に粘着物質を塗布した難燃性粘着テープである。ポリオレフィン系樹脂組成物：

(A) ポリオレフィン系樹脂 (A1) および／または a1：カルボン酸基、カルボン酸エステル基または酸無水基含有モノマー、a2：エポキシ基含有モノマー、a3：ヒドロキシル基含有モノマー、a4：アミノ基含有モノマー、a5：アルケニル環状イミノエーテル誘導体、a6：多官能モノマー、a7：不飽和有機チタネート化合物、a8：不飽和有機シラン化合物から選ばれた少なくとも 1 種の反応性化合物を含むポリオレフィン系樹脂 (A2) 100 重量部と、

(B) 無機難燃剤 30～200 重量部

【0005】 本発明の (A) 成分であるポリオレフィン系樹脂 (A1) としては、超低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体ゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体ゴム、エチレンーブテンー 1 共重合体ゴムなどのオレフィン系ゴム、エチレンー酢酸ビニル共重合体などのエチレンービニルエステル共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体などのエチレンー α 、 β -カルボン酸またはその誘導体との共重合体などのエチレン系(共)重合体、ポリプロピレン、プロピレンーエチレン共重合体などのポリプロピレン系重合体、ポリブテン系重合体等が挙げられる。

【0006】 これらの中でも超低密度ポリエチレン (VLDPE)、高圧法低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) などの密度が 0.86～0.94 g/cm³ のエチレン(共)重合体、エチレンープロピレン共重合体ゴム (EPR)、エチレンープロピレンージエン共重合体ゴム (EPDM)、エチレンーブテンー 1 共重合体ゴムなどのオレフィン系ゴム、エチレンー酢酸ビニル共重合体 (EVA) などのエチレンービニルエステル共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸

アルキルエステル共重合体などのエチレン- α 、 β -カルボン酸またはその誘導体との共重合体などの軟質ポリオレフィン系重合体およびこれらを主成分とする組成物または混合物が難燃剤や充填剤などの受容性や相溶性などの観点から好ましい。

【0007】上記超低密度ポリエチレン(VLDPE)とは、密度が0.86~0.910 g/cm³であり、かつ直鎖状低密度ポリエチレンとエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムとの中間の性状を示すポリエチレンを指す。例えば密度0.860~0.910 g/cm³、示差走査熱量測定法(DSC)による最大ピーク温度(T_m)60℃以上、かつ好ましくは沸騰n-ヘキサン不溶分10重量%以上の性状を有する特定のエチレン- α -オレフィン共重合体であり、少なくともチタンおよび/またはバナジウムを含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて重合され、直鎖状低密度ポリエチレンが示す高結晶部分とエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムが示す非晶部分とを合わせ持つ樹脂であって、前者の特徴である機械的強度、耐熱性などと、後者の特徴であるゴム状弾性、耐低温衝撃性などがバランスよく共存しており、本発明に用いるときは極めて有用である。該 α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1等を挙げることができる。

【0008】本発明のオレフィン系ゴムとしては、エチレン-プロピレン-ジエンランダム共重合体ゴム、エチレン-プロピレンランダム共重合体ゴムが特に好ましい。この二つのゴムは、他のゴム状物質に比べて熱可塑性にすぐれ、熔融混練による分散が容易であり、SBR、イソブレンゴム、ニトリルゴムあるいはブタジエンゴム等と比較すると独特の臭気を有しない点、あるいはペレット状で入手できるために、配合する際の計量や取扱いが容易であり、かつ組成物製造装置の形式についても選択の自由度が大きいことなど、操作上の利点を有することが挙げられる。上記エチレン-プロピレン-ジエンランダム共重合体ゴムのジエン成分については、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン等いずれも使用できる。またこれらのゴム状物質のムーニー粘度(ML1+4 100℃)は10~100、好ましくは(ML1+4 100℃)20~90の範囲である。ムーニー粘度(ML1+4 100℃)が10以下のものを使用すると、耐衝撃性の改良効果がほとんど得られず、ムーニー粘度(ML1+4 100℃)100以上のものであると、該無機難燃剤との分散が悪くなる恐れを生じる。

【0009】本発明のプロピレン系あるいはブテン系軟質ポリオレフィンはチーグラ系触媒を用いて製造されるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、ブテン-1- α -オレフィンランダム共重合体などであり低結晶性乃至非結晶性ポリオレフィンである。

【0010】さらに本発明においては、イソブテンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴム等を添加して使用しても良い。

【0011】本発明のエチレン-ビニルエステル共重合体は、高压ラジカル重合法で製造されるエチレンを主成分とするプロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどのビニルエステル単量体との共重合体である。これらの中でも特に好ましいものとしては、酢酸ビニルを挙げることができる。すなわち、エチレン50~99.5重量%、ビニルエステル0.5~50重量%、他の共重合可能な不飽和単量体0~49.5重量%からなる共重合体が好ましい。

【0012】本発明のエチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体としては、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、それらの金属塩、アミド、イミド等が挙げられるが、好ましくは高压ラジカル重合法で製造されるエチレン50~99.5重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはエステル0.5~50重量%、および他の共重合可能な不飽和単量体0~49.5重量%からなる共重合体が好ましい。

【0013】上記の α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはエステルの具体的な例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-n-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等の不飽和カルボン酸エステル類を挙げることができる。この中でも特に好ましいものとして(メタ)アクリル酸アルキルエステルを挙げることができる。更に好ましくはアクリル酸エチルを挙げることができる。

【0014】金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、リチウム塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩等が挙げられる。

【0015】上記の共重合体の具体例としては、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸-n-ブチル共重合体、エチレン-

酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル-アクリル酸エチル共重合体などあるいはこれらの金属塩（イオノマー）等が挙げられる。これらの共重合体は混合して使用しても良い。とりわけエチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン- α , β -カルボン酸またはその誘導体との共重合体等の含酸素軟質ポリオレフィン系樹脂が難燃性の相乗効果が著しいことから好ましい。上記含酸素軟質ポリオレフィン系樹脂が無機系難燃剤を配合したとき高度な難燃性を示す理由は明確ではないが、燃焼時において無機系難燃剤との相乗効果によるものと考えられる。

【0016】本発明の反応性化合物を含むポリオレフィン系樹脂（A2）とは、a1：カルボン酸基、カルボン酸エステル基または酸無水基含有モノマー、a2：エポキシ基含有モノマー、a3：ヒドロキシル基含有モノマー、a4：アミノ基含有モノマー、e：アルケニル環状イミノエーテル誘導体から選ばれた少なくとも1種の反応性基を含むポリオレフィン系樹脂（A2）である。

【0017】本発明の反応性基を含むポリオレフィン系樹脂（A2）とは、オレフィンと上記モノマーの少なくとも1種との2元または多元共重合体、ポリオレフィン系樹脂に該モノマーの少なくとも1種をグラフト変性したグラフト変性体、ポリオレフィン系樹脂に該モノマーの少なくとも1種を含浸させた熱可塑性樹脂組成物を包含するものであるが、操作が簡便で、かつ効果的で、安価な方法であることからグラフト変性体が最も好ましい。

【0018】上記反応性基a1：カルボン酸基、カルボン酸エステル基または酸無水基含有モノマーとしては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の α , β -不飽和ジカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フラン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、ペンテン酸等の不飽和モノカルボン酸、あるいはこれら α , β -不飽和ジカルボン酸または不飽和モノカルボン酸のエステルまたは無水物が挙げられる。

【0019】a2：エポキシ基含有モノマーとしては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステルおよびマレイン酸、クロトン酸、フマル酸等のグリシジルエステル類またはビニルグリシジエーテル、アリルグリシジエーテル、グリシジルオキシエチルビニルエーテル、スチレン-p-グリシジエーテルなどのグリシジエーテル類、p-グリシジルスチレンなどが挙げられるが、特に好ましいものとしてはメタクリル酸グリシジル、アリルグリシジエーテルを挙げることができる。

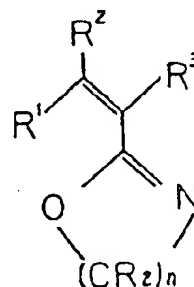
【0020】a3：ヒドロキシル基含有モノマーとしては、1-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0021】a4：アミノ基含有モノマーとしては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の3級アミノ基含有モノマーが挙げられる。

【0022】a5：アルケニル環状イミノエーテル誘導体としては、以下の構造式（化1）で表される物であり、

【0023】

【化1】



【0024】[ここでnは1、2及び3であり、好ましくは2及び3、より好ましくは2である。またR¹, R², R³, RはそれぞれC1～C12の不活性なアルキル基及び/または水素を示し、アルキル基にはそれぞれ不活性な置換基があってもよい] ここでいう不活性とはグラフト反応やその生成物の機能に悪影響を及ぼさないことを意味する。またRはすべて同一である必要はない。好ましくはR¹=R²=H, R³=HあるいはMe, R=Hすなわち、2-ビニル及び/または2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル及び/または2-イソプロペニル-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジンである。これらは単独でも混合物でもよい。この中でも特に2-ビニル及び/または2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが好ましい。

【0025】上記モノマーの少なくとも1種をポリオレフィン系樹脂にグラフト変性するときには架橋剤の存在下に、無溶媒または溶媒中で行うことが望ましい。該架橋剤としては、ヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、ケトンペルオキシド等の有機過酸化物、ジクミル化合物、ジヒドロ芳香族化合物、硫黄等の加硫剤から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【0026】グラフト変性されるポリオレフィン系樹脂としては、特に限定されるものではない。例えば、前記反応性基を含むポリオレフィン系樹脂単独で無機系難燃剤と配合した組成物とする場合には、該反応性基を含むポリオレフィン系樹脂を本質的に軟質ポリオレフィン系

樹脂とすることが好ましい。また、反応性基を含むポリオレフィン系樹脂と他の軟質ポリオレフィン系樹脂とブレンドした樹脂組成物と無機系難燃剤と配合する場合においては、反応性基を含むポリオレフィン系樹脂は、必ずしも軟質ポリオレフィン系樹脂で構成する必要はなく、高・中密度ポリエチレン、ポリプロピレン等の結晶性の高い樹脂で構成してもよく、特に密度 $0.91 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ のエチレン- α -オレフィン共重合体が好ましく使用される。

【0027】上記反応性基の反応またはグラフト量は、樹脂成分に対して $0.01 \sim 20$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 15$ 重量%の範囲で用いられる。本発明の変性に供される軟質ポリオレフィン系樹脂または反応性基を含むポリオレフィン系樹脂とブレンドされる軟質ポリオレフィン系樹脂としては、前記ポリオレフィン系樹脂(A1)の少なくとも1種から適宜選択される。

【0028】本発明の(B)成分の無機難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化スズの水和物、硼砂などの無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム-カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、赤リン等が挙げられる。これらは1種でも2種以上を併用しても良い。この中でも特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれた少なくとも1種が難燃効果が良く、経済的にも有利である。

【0029】また、チャー(炭化層)を助成するために水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機金属水和物と赤リンまたはフェノール樹脂および/または重金属でコーティング赤リン、カーボンブラック、硼酸塩、シリコンオイルまたはシリコンゴムなどのシリコン化合物等の少なくとも1種と併用することが好ましい。上記赤リン等のチャー形成助剤の配合量は、無機系難燃剤に対して、 $0.5 \sim 20$ 重量%位の範囲で添加することが望ましい。またこれら無機系難燃剤の粒径は種類によって異なるが、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等においては平均粒径 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0030】上記無機系難燃剤の配合量は樹脂成分 100 重量部に対して $30 \sim 200$ 重量部、好ましくは $50 \sim 150$ 重量部の範囲である。該難燃剤の量が 30 重量部未満では難燃効果が小さく、 200 重量部を超えると機械的強度・伸びが低下し、可撓性が失われて脆くなり、かつ低温特性も悪化する。

【0031】また本発明では無機系充填剤と難燃剤とを併用することにより、難燃剤の添加量を減少させることもできるし、他の特性を付与させることもできる。本発

明で用いられる無機充填剤としては、粉粒体、平板状、針状、球状または中空状および繊維状等が挙げられ、具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、金属粉、三酸化アンチモン、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラックなどの粉粒状充填剤、雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、アルミフレークなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗片状充填剤、シラスバルーン、軽石などの中空状充填剤、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、ウイスキー、金属繊維、シリコンカーバイト繊維、アスベスト、ウォラストナイトなどの鉱物繊維等の例を挙げることができる。

【0032】これらの添加量は樹脂成分 100 重量部にたいして、 100 重量部程度まで適用される。上記添加量が 100 重量部を超えると基材の衝撃強度等の機械的強度が低下するので好ましくない。

【0033】本発明において、前記無機系難燃剤もしくは無機充填剤等を使用する場合、該難燃剤や充填剤の基をステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸等の脂肪酸またはその金属塩、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはそれらの変性物、有機ボラン等で被覆するなどの表面処理を施すのが好ましい。

【0034】本発明で用いる樹脂組成物に対して、その特性を損なわない範囲で傷付き白化防止剤を添加しても良い。該傷付き白化防止剤としては、①鉱油、ワックス、パラフィン類、②高級脂肪酸およびそのエステル、アミドもしくは金属塩、③シリコン、④多価アルコールの部分的脂肪酸エステルまたは脂肪酸アルコール、脂肪酸、脂肪酸アミノ、脂肪酸アミド、アルキルフェノール若しくはアルキルナフトールアルキレンオキサイド付加物の少なくとも1種から選択される。上記傷付き白化防止剤の中でも、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、高級脂肪酸アミドおよび高級脂肪酸変性シリコンオイルなどのシリコンが好ましく、特に高級脂肪酸アミドは安価であることから経済的にも有利である。

【0035】本発明において、樹脂組成物の物性を損なわない範囲で、しかもその使用目的に応じて、エンブラなどの他のポリマー、有機フィラー、酸化防止剤、滑剤、有機あるいは無機系顔料、紫外線防止剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、可塑剤、核剤、顔料等を添加してもよい。

【0036】本発明は、(A1)成分のポリオレフィン系樹脂、あるいは(A2)成分の官能基を含むポリオレフィン系樹脂と(B)成分の無機難燃剤および必要に応じて配合される添加剤からなる組成物を架橋して得られるゲル分率 50% 以上の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物を基材表面に粘着物質層を設けた耐熱性に優れた難燃性接着テープである。本発明においてゲル分率とは試

料を20～35メッシュに粉碎しキシレンで抽出した残率を言う。本発明は架橋することにより、耐熱性をが高まるのみならず、同量の難燃剤を含む系よりも更に優れた難燃性を付与し得るものである。

【0037】架橋する方法は特に限定されるものではなく、架橋剤を用いる方法、電子線、 β 線、 γ 線などの高エネルギーの放射線を照射する方法、シラン化合物やチタネート化合物を用いる水架橋法などいずれでもよい。本発明において架橋は、もともとのポリオレフィン系樹脂が架橋されたものを使用しても、いずれかの時点で架橋しても良いが、架橋剤や放射線で架橋する場合、樹脂と無機成分の分散を良くするため、シートに成形した後、架橋するのが好ましい。

【0038】架橋後の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物からなる難燃性粘着テープのゲル分率が50%以上であることが肝要であり、50%以下であると耐熱性の改良効果が少なく不十分である。ゲル分率は大きいほど耐熱性の改良効果が大きいので好ましい。

【0039】本発明に用いる架橋剤としては、有機過酸化化物等の遊離基的機構による架橋剤あるいは硫黄化合物等の天然および合成ゴムの架橋剤、シラン化合物、チタネート化合物等を用いることができる。

【0040】有機過酸化化物としては、例えば、ヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 t -ブチルクミルパーオキシド、ジアルキル(アリル)パーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジオクタノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、パーオキシ琥珀酸、パーオキシケタール、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルパーオキシ)ヘキサン、 t -ブチルオキシアセテート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート等が好適に用いられる。

【0041】ゴムの架橋剤としてはイオウ華、脱硫イオウ、イオウ末、沈降イオウ、コロイドイオウ、イオウ化合物、セレンおよびそれらの化合物、芳香族ニトロ化合物、ジヒドロ化合物などがある。

【0042】シラン化合物としてはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセチルシラン、ビニルトリクロロシラン等が挙げられる。チタネート化合物としてはテトライソプロピルチタネート、テトラ- n -ブチルチタネート、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタネート、チタンラクテートアンモニウム塩等が挙げられる。

【0043】これ等の架橋剤の添加量は難燃性粘着テープのゲル分率が50%以上となるように決められる。具体的には(A1)成分のポリオレフィン系樹脂あるいは、(A2)成分の官能基を含むポリオレフィン系樹脂と無機難燃剤(B)との合計100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部の範囲で使用される。

【0044】本発明においては、どのような架橋方法をとるにしろ、(C)架橋助剤を用いることが好ましい。該架橋助剤としてはc1:多官能モノマー、c2:不飽和チタネート化合物、c3:不飽和シラン化合物、c4:ジビニル化合物、c5:ジアリル化合物などがある。

【0045】上記架橋助剤c1:多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等に代表される多官能性メタクリレートモノマー類、トリアリルイソシアヌレート、ビニルブチレート等に代表される多官能性ビニルモノマー類、N,N'- m -フェニレンビスマレイミド、N,N'-エチレンビスマレイミドに代表されるビスマレイミド類、P-キノンジオキシム等のジオキシム類等が挙げられる。

【0046】c2:不飽和チタネート化合物としてはテトライソプロピルチタネート、テトラ- n -ブチルチタネート、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタネート、チタンラクテートアンモニウム塩等が挙げられる。

【0047】c3:不飽和シラン化合物としてはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセチルシランなどが挙げられる。

c4:ジビニル化合物としてはジビニルベンゼン、1, 5-ヘキサジエン-3-イン、ヘキサトリエン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホンなどが挙げられる。

c5:ジアリル化合物としてはフタル酸アリル、2, 6-ジアクリルフェノール、ジアリルカルビノールなどが挙げられる。

【0048】これらの架橋助剤は(A1)成分のポリオレフィン系樹脂あるいは、(A2)成分の官能基を含むポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部の範囲で使用される。

【0049】本発明の難燃性粘着テープ用の基材を製造するには、先ずポリオレフィン系樹脂および/または反応性基を含むポリオレフィン系樹脂、無機難燃剤、必要に応じて無機充填剤、添加剤等を配合し、これらを通常のタンブラー等でドライブレンドして作ったり、あるいはパンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常の混練機で熔融混練して均一に分散したものを公知の熔融プレス法、熔融押出法などによって成形したシートを架橋した基材を製造した後、粘着剤を塗布しても、あるいは基材を製造する際に同時に粘着剤を塗布してもよい。

【0050】難燃性粘着テープの厚さ、巾、長さなどはテープとして使用できるものであれば特に限定されるものではない。長尺ものを製造してから適宜切断して棒状としたり、長尺ものを適宜切断して使用目的に合わせた所定の大きさにしても、あるいは始めから特定の大きさのものを作ってもよい。

【0051】本発明の難燃性粘着テープの粘着剤と逆の

面に耐摩耗性および耐熱性に優れた基材を積層してもよく、また、発泡体などを積層するとクッション性などを付与することもできる。

【0052】本発明の基材の表面を放射線などでグラフト化して粘着剤の支持をよくしてもよい。

【0053】本発明の基材をシリコーン樹脂や金属酸化物等でハードコートして傷をつきにくくしたり、テープの粘着剤と逆の面をワックス等でコーティングし粘着剤と接着しにくくしてもよい。

【0054】本発明の粘着剤としては、絶縁の効果を損ねない限りゴム性のものや、エマルジョン型のもの等現存する粘着剤すべてが使用でき、特に限定されない。

【0055】粘着剤用ポリマーとしては天然ゴム、再生ゴム、シリコンゴム、イソプレングム、スチレンブタジエンゴム、ポリイソブチレン、NBR、ポリビニルエーテル、ポリアクリルエステル、スチレンイソブレンまたはスチレンイソブレンブタジエンブロック共重合体、アクリル酸エステルアクリル酸アミド共重合体などがある。粘着付与物質としてはポリテルペン、ロジン並びにその誘導体、油溶性フェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系炭化水素樹脂などがある。

【0056】粘着剤には用途や樹脂に合わせて軟化剤、充填剤、老化防止剤、乳化安定剤、増粘剤、消泡剤を添加することができる。また、粘着剤に粘着性を損ねない限り金属の酸化防止剤等を添加して商品価値を上げるのは差障りない。

【0057】本発明においては以下の実施態様を包含するものであるが、この実施態様のみに限定されるものではない。

(1) 前記ポリオレフィン系樹脂(A1)が超低密度ポリエチレン、エチレンービニルエステル共重合体、エチレンー α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはそのエステル共重合体およびその金属塩、オレフィン系ゴム、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーブテンー1ランダム共重合体からなる群から選択されてなる少なくとも一種である請求項の難燃性粘着テープ。

(2) 無機系難燃剤が無機金属化合物の水和物である請求項に記載の難燃性粘着テープ。

(3) 前記無機金属化合物の水和物が水酸化マグネシウムおよび/または水酸化アルミニウムである請求項記載の難燃性粘着テープ。

(4) 前記無機金属化合物の水和物が水酸化マグネシウムおよび/または水酸化アルミニウムであることに加え、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸で修飾したエチレンー α オレフィン共重合体、超低密度ポリエチレン、エチレンービニルエステル共重合体、エチレンワックスを少なくとも1種前記ポリオレフィンに

加えた請求項記載の難燃性粘着テープ。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳しく述べるが、本発明の要旨を逸脱しない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

【使用樹脂および材料】

(A) 成分のポリオレフィン系樹脂：

A1-1：エチレンー α -オレフィン共重合体 [MFR = 5 g/10 min. 密度 = 0.905 g/cm³、商品名；日石ソフトレックスD9550 日本石油化学(株)製]

A1-2：エチレンーアクリル酸エチル共重合体 (EEA) [EA含有量 = 15重量%、MFR = 0.75 g/10 min.、商品名；日石レクスロンA1150 日本石油化学(株)製]

A1-3 エチレンー酢酸ビニル共重合体 (EVA) [MFR = 1.5 g/10 min.、商品名；日石レクスロンV270 日本石油化学(株)製]

A2-1：酸変性ポリオレフィン [商品名；日石NポリマーL6031 日本石油化学(株)製]

A2-2：アルケニル環状イミノエーテル誘導体

A2-3：エポキシ基含有モノマー [商品名；日石レクスパールRA3150 日本石油化学(株)製]

【0059】(B) 成分の無機難燃剤：

B-1 水酸化マグネシウム [Mg(OH)₂、商品名；キスマ5B 協和化学(株)製]

B-2 水酸化アルミニウム [Al(OH)₃、商品名；ハイジライトH32 昭和軽金属(株)製]

B-3 赤リン [商品名；ヒシガードNP-10 日本化学工業(株)製]

【0060】[試料作成法] A成分、B成分、架橋助剤などをそれぞれ所定量ドライブレンドし、50mm Φ 押出機で混練しペレット化した。この組成物をプレスにより所定の厚さのシートに成形しMFR及び酸素指数を測定した。さらにTダイ成形機により0.1mmの厚さのシートに形成し、日新ハイボルテージ(株)製EPS-750を用いて空気中で電子線を照射して基材を作り、引張試験、ゲル分率、加熱変形率の測定を行った。上記基材に市販のアクリル系粘着剤を塗布して絶縁テープを作り、絶縁性(体積固有抵抗)、粘着性(○：良好、×：不良)を測定した。実施例の結果を表1に、比較例の結果を表2に示す。酸素指数はJIS K7201に準拠して行った。加熱変形率はJIS C3005に準拠して行った。温度100℃、3kgの加重により測定した。

【0061】

【表1】

		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配 合 剤 重 量 部	A 1-1 (VLDPE)	100									100
	A 1-2 (EEA)		100	100		100	100	100	100	100	
	A 2-3 (EVA)				100						
	A 2-1 (N和7-)		5	5	5		5			5	5
	A 2-2							5			
	A 2-3								5		
	B-1	150		130	130	100	130		130	130	130
	B-2		150					100			
	B-3			15	15	15		15	15	15	15
	架橋助剤 *	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0
	電子線照射 量 (Mrad)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
絶 縁 テ ー プ	基 材 破断点強 度 (kg/cm ²)	90	120	140	130	155	145	145	140	138	135
	破断点伸 び (%)	300	450	400	420	470	380	430	420	350	380
	ゲル分率 (wt%)	75	72	73	73	73	70	72	71	53	55
	加熱変 形 率 (%)	3.5	3.9	4.2	4.5	5.0	4.0	4.2	3.7	7.5	8.0
	酸素指数	29	30	36	52	33	28	33	36	33	33
	絶縁性 体積抵抗 ($\times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$)	2	2	3	3	5	3	3	3	3	3
	粘着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* トリメチロールプロバントリメタクリレート

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
配 合 剤	A 1 - 1 (VLDPE)					100	100
	A 1 - 2 (EEA)	100	100				
	A 2 - 3 (EVA)			100	100		
	A 2 - 1 (Nポリマー)	5	5	5	5	5	5
	A 2 - 2						
	A 2 - 3						
	B - 1	130	130	130	130	10	230
	B - 2						
	B - 3	15	15	15	15		
	架橋助剤 *	0	0	0	0	5	5
重 量 部	電子線照射量 (Mrad)	0	5	0	5	15	15
	絶縁テープ						
	基						
	材						
	破断点強度 (kg/cm ²)	110	118	97	105	138	68
	破断点伸び (%)	620	590	600	585	380	200
	ゲル分率 (wt%)	0	35	0	38	51	70
	加熱変形率 (%)	15.2	12.3	16.0	11.4	4.4	10.4
	酸素指数	33	32	50	50	19	40
	絶縁性 体積抵抗 ($\times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$)	3	3	3	3	3	3
	粘着性	○	○	○	○	○	○

* トリメチロールプロパントリメタクリレート

【0063】

【発明の効果】上記のように、本発明は、ポリオレフィン系樹脂または特定の反応性化合物を含むポリオレフィン系樹脂、とりわけ好ましくは軟質または含酸素軟質ポリオレフィン系樹脂を用い、それに無機難燃剤を配合した樹脂組成物を用いたシートを架橋した基材を形成し、その上に粘着物質を塗布することにより、高度の難燃性を付与し、耐熱性に優れ、機械的強度、電気的特性、可

撓性、成形加工性などが優れ、架橋していることにより引きちぎり易い難燃性粘着テープとすることができる。また特定の反応性基を有するポリオレフィン系樹脂と無機難燃剤とをカップリングさせることにより、燃焼時にドリッピングが発生せず、且つ加工性、可撓性、機械的特性、電気的特性などを飛躍的に向上させ、安全上の問題がないハロゲンフリーの無公害型の高度の難燃性を付与することができたものと推考される。このような優れ

た特性を有する本発明の難燃性粘着テープは、自動車、電車やバス等の車両、船舶、航空機、一般家屋、腐食ガスを規定している原子力研究所をはじめとした各種発電プラント、化学、鉄鋼、石油等のプラント、また、繊維、電気、電子、建築、土木等の分野でなどの高度な難

燃性と耐熱性を要求される場所で使用される電気機器等の絶縁テープや機器の補強用テープなどとして利用することができるのみならず、可燃物の輸送用時や耐熱性が要求される梱包等に幅広く利用できる。